

## Process for reducing the nitrogen oxide content in exhaust gases by the controlled addition of NH<sub>3</sub>

**Patent number:** EP0554766

**Publication date:** 1993-08-11

**Inventor:** MORSBACH BERND (DE); DAUDEL HELMUT (DE); GAERTNER UWE (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE); DAIMLER BENZ AG (DE)

**Classification:**

- **International:** B01D53/36

- **European:** B01D53/30; B01D53/94F2; B01D53/94Y; F01N3/20D

**Application number:** EP19930101156 19930127

**Priority number(s):** DE19924203219 19920205

**Also published as:**

 US6004524 (A)

 DE4203219 (A)

 EP0554766 (B)

**Cited documents:**

 EP0515857

 WO8300057

 EP0277765

 DE3740675

 DE3615021

[more >>](#)

[Report a data error](#) [help](#)

### Abstract of EP0554766

Process for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides from exhaust gases, preferably from exhaust gases of motor vehicle diesel engines, with timed superstoichiometric addition of NH<sub>3</sub> or NH<sub>3</sub>-releasing substances, the timed superstoichiometric NH<sub>3</sub> addition being controlled in such a manner that the addition, after its start, is only interrupted when the NH<sub>3</sub> quantity stored in the catalyst has reached a defined preset upper threshold value, corresponding to the catalyst properties and the catalyst volume, the stored NH<sub>3</sub> quantity being calculated from the difference between the metered NH<sub>3</sub> amount and the released NO<sub>x</sub> amount, determined from the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas and the mean release rate, and the NH<sub>3</sub> feed being only restarted when the NH<sub>3</sub> amount stored in the catalyst, determined in the same way, has reached a preset lower threshold value, this timed NH<sub>3</sub> feed being terminated after a predetermined number of cycles until the NH<sub>3</sub> amount stored in the catalyst, determined in the manner described, is completely reacted to exhaustion, with which a complete cycle of the timed NH<sub>3</sub> feed is concluded.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 554 766 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
27.03.1996 Patentblatt 1996/13

(51) Int. Cl. 6: B01D 53/56

(21) Anmeldenummer: 93101156.3

(22) Anmeldetag: 27.01.1993

### (54) Verfahren zur Stickoxiddminderung in Abgasen durch gesteuerte NH3-Zugabe

Process for reducing the nitrogen oxide content in exhaust gases by the controlled addition of NH3

Procédé de réduction de la teneur en oxydes d'azote dans des gaz d'échappement par l'addition contrôlée de NH3

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT

(30) Priorität: 05.02.1992 DE 4203219

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.08.1993 Patentblatt 1993/32

(73) Patentinhaber:

- BASF Aktiengesellschaft  
D-67063 Ludwigshafen (DE)
- MERCEDES-BENZ AG  
D-70327 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:

- Morsbach, Bernd  
W-6700 Ludwigshafen (DE)
- Daudel, Helmut  
W-7060 Schorndorf (DE)
- Gaertner, Uwe  
W-7056 Weinstadt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 277 765	EP-A- 0 515 857
WO-A-83/00057	DE-A- 3 337 793
DE-A- 3 615 021	DE-A- 3 721 572
DE-A- 3 740 675	

EP 0 554 766 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen, vorzugsweise aus Abgasen von Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter überstöchiometrischer Zugabe von NH<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub>-freisetzenden Stoffen.

Die Stickoxidemissionen in den modernen Industriestaaten werden durch die Emittenten, Verkehr, fossil befeuerte Kraftwerke und Industrieanlagen bestimmt. Während die Kraftwerks- und Industrieemissionen durch den Bau entsprechender Abgasreinigungsanlagen zurückgehen, tritt der Anteil des Verkehrs immer mehr in den Vordergrund. Daneben sind Minderungsmaßnahmen an kleineren Gasquellen und der Betrieb bei Temperaturen zwischen 100°C und 300°C zunehmend von Bedeutung.

Beim Benzinmotor können die Stickoxide auf bekannte Weise durch einen Drei-Wege-Katalysator bei stöchiometrischer Fahrweise reduziert werden, wobei die unverbrannten bzw. teiloxidierten Komponenten des Abgases als Reduktionsmittel für die gebildeten Stickoxide idealerweise im stöchiometrischen Verhältnis zur Verfügung stehen.

Beim gemischgeregelten Dieselmotor ist diese Art der Stickoxidminderung durch die prinzipiell überstöchiometrische Fahrweise nicht möglich. Andererseits haben die Stickoxidemissionen aus Dieselmotoren, insbesondere aus den im Nutzfahrzeugbereich dominierenden verbrauchsgünstigen Direkteinspritzern einen hohen Anteil an den Gesamtemissionen.

Aus der DE 24 58 888 ist ein Katalysator bekannt, mit dem Stickoxide unter Zusatz von NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel selektiv zu Stickstoff und Wasser umgesetzt werden. Dieser Katalysator wird in großem Umfang eingesetzt in einem Verfahren zur Stickoxidminderung von Kraftwerksabgasen, bei dem dem Rauchgas, bezogen auf den gewünschten Umsatz, NH<sub>3</sub> im stöchiometrischen Verhältnis kontinuierlich zugegeben wird.

Dieses Verfahren ist in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Zur Regelung der NH<sub>3</sub>-Dosierung ist bei diesem Verfahren eine Messung der NO<sub>x</sub>-Eintritts- und Austrittskonzentration neben der Bestimmung der Rauchgasmenge erforderlich.

Diese Regelung hat sich bei dem im Kraftwerksbereich auftretenden langsamen Abgasmengen- und NO<sub>x</sub>-Konzentrationsänderungen als vorteilhaft erwiesen, ist jedoch für die außerordentlich starken und schnellen Mengen- und Konzentrationsänderungen, wie sie im Betrieb eines Nutzfahrzeugdieselmotors auftreten, aufgrund der großen Zeitkonstanten der Regelung ungeeignet. Weiterhin führt diese Regelung im Bereich niedriger Temperaturen (100°C bis 300°C) zu einer schlechten Ausnutzung des Katalysatormaterials, wodurch sehr große Katalysatorvolumina erforderlich sind.

In der Zeitschrift "Chemical Engineering Science", Jahrgang 43, 1988, Nr. 8, Seiten 2073 bis 2078, Artikel "Extended Reactor Concept for Dynamic Denox Design", wird dargestellt, daß eine adsorptive Beladung

des Katalysators mit NH<sub>3</sub> unter anschließender Arbeitsphase, in der das adsorbierte NH<sub>3</sub> mit dem NO<sub>x</sub> des zu behandelnden Gases abreaktiert, von Vorteil ist. Bei dieser Betriebsweise sind aufgrund der Vorbeladung des Katalysators mit NH<sub>3</sub> starke Schwankungen von Abgasmenge und NO<sub>x</sub>-Konzentration kein Problem. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß die Durchströmungsrichtung durch den Katalysator periodisch umgekehrt werden muß, um einen definierten Beladungszustand des Katalysators zu erhalten.

Diesen Nachteil umgeht eine Regelung der NH<sub>3</sub>-Dosierung, wie sie in der DE 38 25 206 beschrieben ist. Diese Regelung sieht eine getaktete überstöchiometrische Zudosierung des Reduktionsmittels NH<sub>3</sub> ohne Strömungsumkehr vor, erreicht jedoch in der beschriebenen Betriebsweise keinen definierten Beladungszustand des Katalysators, der für eine hohe NO<sub>x</sub>-Abscheideleistung des Katalysators bei Betrieb mit starken Schwankungen der Abgasmenge und der NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas aber auch bei niedrigen Betriebstemperaturen erforderlich ist; ein Mangel, der auch durch die Messung beider NO<sub>x</sub>-Konzentrationen nicht ausgeglichen werden kann.

Die Nachteile dieser beiden beschriebenen Verfahren, periodische Strömungsumkehr bzw. undefinierter Beladungszustand des Katalysators machen den Einsatz derselben im Nutzfahrzeugbereich unpraktikabel.

Es wurde auch schon vorgeschlagen (EP-A 0 515 857), zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren eine NH<sub>3</sub>-Zugabe in der Weise zu steuern, daß die Gasphasenkonzentration von NH<sub>3</sub> innerhalb des Katalysatorbettes gemessen wird und in Abhängigkeit des Meßergebnisses die Dosierungsintervalle festgelegt werden. Dabei wird ein definierter Beladungszustand des Katalysators ausschließlich durch die NH<sub>3</sub>-Messung erfaßt. Ein vollständiges oder weitgehend vollständiges Abreaktieren des gespeicherten NH<sub>3</sub> erfolgt nicht.

Mit der Erfindung soll ein Verfahren zur Minderung der Stickoxidemissionen von Kraftfahrzeugdieselmotoren geschaffen werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die getaktete überstöchiometrische NH<sub>3</sub>-Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn die im Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge einen bestimmten, entsprechend den Katalysatoreigenschaften und dem Katalysatorvolumen vorgegebenen, oberen Schwellenwert erreicht hat, wobei die gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge aus der Differenz zwischen der dosierten NH<sub>3</sub>-Menge und der abgeschiedenen NO<sub>x</sub>-Menge, bestimmt aus der NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas und dem durchschnittlichen Abscheidegrad, berechnet wird und die NH<sub>3</sub>-Zugabe erst wieder erneut eingesetzt, wenn die in gleicher Weise bestimmte, im Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge einen vorgegebenen unteren Schwellenwert erreicht hat, wobei diese getaktete NH<sub>3</sub>-Zugabe nach einer vorbestimmten Anzahl von Zyklen so lange unterbrochen wird, bis die, auf die beschriebene Weise bestimmte, im

Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge vollständig oder zumindest weitgehend abreagiert ist, womit ein Gesamtzyklus der getakteten NH<sub>3</sub>-Zugabe abgeschlossen ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Katalysator in einem Beladungsphase durch überschichtiometrische Zugabe von NH<sub>3</sub> mit NH<sub>3</sub> beladen. Durch diese Beladung bildet sich im Katalysator eine relativ steile NH<sub>3</sub>-Adsorptionsfront aus, wie umfangreiche Untersuchungen gezeigt haben. Mit dem Fortschreiten dieser Adsorptionsfront im Katalysator nimmt die im Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge zu, die sich als Differenz zwischen der zugegebenen und der mit NO<sub>x</sub> abreagierten Menge berechnen läßt. Die Zugabe von NH<sub>3</sub> wird abgeschaltet, wenn die im Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge einen Wert erreicht hat, bei dem die Adsorptionsfront gerade so weit fortgeschritten ist, daß die zugehörige NH<sub>3</sub>-Konzentration in der Gasphase im dahinterliegenden Teil des Katalysators durch Adsorption und Reaktion so abgesenkt wird, daß am Austritt des Katalysators keine unzulässigen Restkonzentrationen an NH<sub>3</sub> auftreten.

Diese NH<sub>3</sub>-Menge ist durch Versuche oder reaktionskinetische Betrachtungen im einzelnen Anwendungsfall zu ermitteln und kann als fester Wert oder als Kennfeld in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter festgelegt werden. Die dem Katalysator in einem Zyklus, d.h. in der Beladephase und der sich anschließenden Abreaktionsphase ohne NH<sub>3</sub>-Zugabe vom Dieselmotor zugeführte NO<sub>x</sub>-Menge läßt sich aus den Motorbetriebsdaten Drehzahl und Regelstangenweg oder anderen Betriebsparametern unter Zuhilfenahme des bekannten Motorkennfeldes über die Zeit näherungsweise aufintegrieren. Für andere Abgasquellen sind im allgemeinen ähnliche näherungsweise Berechnungen anhand relevanter Parameter möglich.

Aus dieser NO<sub>x</sub>-Menge im Abgas läßt sich mit Hilfe eines mittleren Abscheidegrades die abreagierte NH<sub>3</sub>-Menge bestimmen, so daß als Differenz zu der zugegebenen NH<sub>3</sub>-Menge eine kontinuierliche Berechnung der im Katalysator gespeicherten NH<sub>3</sub>-Menge möglich ist. Diese Berechnung läßt sich durch die Einbeziehung eines Kennfeldes des Abscheidegrades, welches die Abhängigkeit von den hauptsächlichen Parametern Drehzahl oder Abgasmenge, NO<sub>x</sub> im Abgas, Katalysatortemperatur und NH<sub>3</sub>-Beladung darstellt, noch verfeinern.

Wenn diese mitlaufend berechnete, gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge in der Abreaktionsphase einen vorgegebenen unteren Schwellenwert unterschritten hat, ist der erste Einzelzyklus beendet und der nächste Einzelzyklus wird in gleicher Weise durch erneute NH<sub>3</sub>-Zugabe begonnen.

Da die gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge nur indirekt errechnet und nicht durch eine Messung kontrolliert wird, ergibt sich zwangsläufig eine Diskrepanz zwischen errechneter und tatsächlich gespeicherter NH<sub>3</sub>-Menge, die natürlicherweise mit jedem Einzelzyklus größer wird und entweder zu einer zu geringen Beladung mit zu geringen Abscheidegraden führt oder zu einer zu hohen Beladung

mit einem Durchbruch von unreagiertem NH<sub>3</sub>. Dieses Problem wird unter Umgehung einer Konzentrationsmessung erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß nach einer vorgegebenen Anzahl von Einzelzyklen durch Abschaltung der NH<sub>3</sub>-Zugabe die im Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge durch Reaktion mit NO<sub>x</sub> vollständig oder zumindest weitgehend aufgebraucht wird, wodurch wiederum ein definierter Beladungszustand erreicht wird. Diese Entladungsphase muß über den Zeitpunkt hinaus erfolgen, an dem rechnerisch kein NH<sub>3</sub> oder nur noch eine insgesamt vernachlässigbare Menge im Katalysator gespeichert ist, um die Differenzen zwischen errechnetem und tatsächlichem Beladungszustand des Katalysators abzulegen, bevor mit der erneuten NH<sub>3</sub>-Zugabe ein neuer Gesamtzyklus beginnt.

Diese Steuerung der NH<sub>3</sub>-Zugabe kann erfindungsgemäß weiterhin verbessert werden, wenn hinter dem Katalysator eine Messung der NO<sub>x</sub>-Konzentration, beispielsweise als Emissionsmeßstelle, zur Verfügung steht, oder mit vertretbarem Aufwand installiert werden kann. Der am Ende eines Gesamtzykluses angestrebte definierte Beladungszustand des Katalysators kann in diesem Fall anstatt durch vollständiges Abreagieren des gespeicherten NH<sub>3</sub> mit NO<sub>x</sub> auch durch den Abfall der NO<sub>x</sub>-Abscheidung auf ein vorgegebenes Niveau bestimmt werden, was ebenfalls einem definierten Beladungszustand entspricht. Daraus ergibt sich erfindungsgemäß der Vorteil, daß die Entladungsphase beendet wird und die NH<sub>3</sub>-Zugabe wieder einsetzen kann bevor die NO<sub>x</sub>-Abscheidung ganz zurückgeht, was unvermeidlich ist, wenn das gespeicherte NH<sub>3</sub> vollständig abreagiert. Auf diese Weise läßt sich eine deutliche Steigerung des mittleren Abscheidegrades erreichen.

Das vorgegebene Niveau der NO<sub>x</sub>-Abscheidung, das das Ende der Entladungsphase definiert, kann entweder als eine bestimmte NO<sub>x</sub>-Konzentration hinter dem Katalysator oder als ein bestimmter Abscheidegrad oder auch unter Zuhilfenahme des beschriebenen Abscheidungskennfeldes als bestimmter NH<sub>3</sub>-Beladungszustand definiert werden.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß möglich, die über einen Gesamtzyklus gemessene NO<sub>x</sub>-Konzentration hinter dem Katalysator und die zudosierte NH<sub>3</sub>-Menge aufzuintegrieren und mit Hilfe dieser Werte eine NH<sub>3</sub>-Bilanz über den Gesamtzyklus aufzustellen, die dann mit der mitlaufend errechneten NH<sub>3</sub>-Beladung verglichen werden kann, wodurch im Sinne eines selbstlernenden Regelungssystems eine Korrektur der der Rechnung zugrunde liegenden Kennfelder erfolgen kann. Dabei können Störungseinflüsse diese Korrekturen über das zu erwartende Maß ansteigen lassen. In diesem Fall kann erfindungsgemäß eine Begrenzung eintreten und eine Störungsmeldung von der Regelung abgegeben werden. Ergeben sich jedoch nur geringe Korrekturen, so ist erfindungsgemäß eine Anpassung der Zahl der Einzelzyklen eines Gesamtzykluses in der Weise möglich, daß bei guter Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten die Zahl der Einzelzyklen

erhöht bzw. bei schlechter Übereinstimmung erniedrigt werden kann.

Eine weitere Verbesserung der NH<sub>3</sub>-Dosierung ist erfundungsgemäß durch eine Messung der NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas möglich, da so die unvermeidlichen Fehler bei der Bestimmung dieser Konzentration und des Abscheidegrades aus den Kennfeldern vermieden werden können. Außerdem kann so der nicht unbeträchtliche Aufwand für die Ermittlung dieser Kennfelder eingespart werden. Gleichzeitig ermöglicht die Messung beider NO<sub>x</sub>-Konzentrationen eine Kontrolle des Abscheidegrades über die Zeit, was eine Warnmeldung bei zu starkem Abfall der Abscheideleistung ermöglicht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen, vorzugsweise aus Abgasen von Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter überstöchiometrischer Zugabe von NH<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub>-freisetzenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die getaktete überstöchiometrische NH<sub>3</sub>-Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn die im Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge einen bestimmten, entsprechend den Katalysatoreigenschaften und dem Katalysatorvolumen vorgegebenen, oberen Schwellenwert erreicht hat, wobei die gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge aus der Differenz zwischen der dosierten NH<sub>3</sub>-Menge und der abgeschiedenen NO<sub>x</sub>-Menge, bestimmt aus der NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas und dem durchschnittlichen Abscheidegrad, berechnet wird und die NH<sub>3</sub>-Zugabe erst wieder erneut einsetzt, wenn die in gleicher Weise bestimmte, im Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge einen vorgegebenen unteren Schwellenwert erreicht hat, wobei diese getaktete NH<sub>3</sub>-Zugabe nach einer vorgestimmten Anzahl von Zyklen so lange unterbrochen wird, bis die, auf die beschriebene Weise bestimmte, im Katalysator gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge vollständig oder zumindest weitgehend abreaktiert ist, womit ein Gesamtzyklus der getakteten NH<sub>3</sub>-Zugabe abgeschlossen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die im Abgas enthaltene NO<sub>x</sub>-Konzentration näherungsweise aus den relevanten Prozeßparametern des Prozesses berechnet wird, in dem das Abgas entsteht, beim Dieselmotor insbesondere aus den Kennfeldern auf Basis von Motordrehzahl, Regelstangenweg und Ladedruck.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der durchschnittliche Abscheidegrad bestimmt wird aus Abscheidungskennfeldern auf Basis der für die katalytische Reduktion relevanten Parameter, insbesondere der Katalysa-

tortemperatur, der Abgasmenge, der NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas und dem NH<sub>3</sub>-Beladungszustand.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der obere und untere Schwellenwert für das Zu- bzw. Abschalten der NH<sub>3</sub>-Zugabe in Form eines Kennfeldes, vorzugsweise eines Kennfeldes in Abhängigkeit von Motordrehzahl und Abgastemperatur vorgegeben wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die NO<sub>x</sub>-Konzentration hinter dem Katalysator gemessen wird und die Unterbrechung der NH<sub>3</sub>-Dosierung nach der vorbestimmten Anzahl von Zyklen beendet wird, wenn ein vorgegebener Schwellenwert von der gemessenen NO<sub>x</sub>-Konzentration hinter dem Katalysator überschritten ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwellenwert der NO<sub>x</sub>-Konzentration hinter dem Katalysator nach Anspruch 5 in Abhängigkeit der momentanen Werte der NO<sub>x</sub>-Konzentration vor dem Katalysator, der Abgasmenge und der Katalysatortemperatur bestimmt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwellenwert der NO<sub>x</sub>-Konzentration hinter dem Katalysator nach Anspruch 5 aus dem Abscheidungskennfeld nach Anspruch 3 so bestimmt wird, daß ein bestimmter, vorgegebener Wert des NH<sub>3</sub>-Beladungszustandes nicht überschritten wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß über den Gesamtzyklus die NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas aus der gemessenen NO<sub>x</sub>-Konzentration hinter Katalysator, dem Abgasstrom und der zugegebenen NH<sub>3</sub>-Menge berechnet wird und mit Hilfe dieses Rechenwertes die Berechnung der NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas nach Anspruch 2 fortlaufend korrigiert wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Abscheidungskennfeld nach Anspruch 3 über die gemessene NO<sub>x</sub>-Konzentration nach Anspruch 5 laufend korrigiert wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrekturen nach den Ansprüchen 8 und 9 auf vorgegebene Prozentsätze von den Ausgangswerten begrenzt sind und das Erreichen dieser Grenzen gemeldet wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgegebene Anzahl der Einzelyzylen eines Gesamtzyklus in Abhängigkeit der Größe der errechneten Korrekturen nach den

Ansprüchen 8 und 9 vergrößert oder verkleinert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 und den Ansprüchen 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß auch die NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas gemessen wird und damit deren Berechnung nach Anspruch 2 entfällt, sowie die Berechnung des mittleren Abscheidegrades nach Anspruch 3 auf Basis der gemessenen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Abgas und hinter dem Katalysator erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der gemessene Abscheidegrad über die Betriebszeit statistisch ausgewertet wird und damit ein stärkerer Abfall des Abscheidegrades über die Betriebszeit angezeigt werden kann.

#### Claims

1. A process for selective catalytic reduction of nitrogen oxides from exhaust gases, preferably those from diesel engines in vehicles, using pulsed superstoichiometric addition of NH<sub>3</sub> or NH<sub>3</sub>-releasing substances, which comprises controlling the pulsed superstoichiometric addition of NH<sub>3</sub> in such a way that, after it has started, the addition is interrupted again only when the amount of NH<sub>3</sub> stored in the catalyst has reached a specific upper threshold value which is predetermined in accordance with the catalyst properties and the catalyst volume, the amount of NH<sub>3</sub> stored being calculated from the difference between the metered amount of NH<sub>3</sub> and the amount of NO<sub>x</sub> separated off, which is determined from the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas and the average degree of separation, and the addition of NH<sub>3</sub> is resumed only when the amount of NH<sub>3</sub> stored in the catalyst, which is determined in the same way, has reached a predetermined lower threshold value, this pulsed addition of NH<sub>3</sub> being interrupted after a predetermined number of cycles until the amount of NH<sub>3</sub> stored in the catalyst, which is determined in the manner described, has completely or at least substantially reacted, this completing one entire cycle of the pulsed addition of NH<sub>3</sub>.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas is calculated approximately from the relevant process parameters of the process in which the exhaust gas is formed, in particular, in the case of diesel engines, from the performance characteristics based on engine speed, control rod travel and loading pressure.

3. A process as claimed in claim 1, wherein the average degree of separation is determined from separation performance characteristics based on the relevant parameters for the catalytic reduction, in particular the catalyst temperature, the amount of

5 exhaust gas, the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas and the NH<sub>3</sub> loading.

10 4. A process as claimed in claim 1, wherein the upper and lower threshold values for switching on and switching off the addition of NH<sub>3</sub> are specified in the form of performance characteristics, preferably performance characteristics as a function of engine speed and exhaust gas temperature.

15 5. A process as claimed in claim 1, wherein the NO<sub>x</sub> concentration downstream of the catalyst is measured and the interruption in NH<sub>3</sub> metering after the predetermined number of cycles is ended when the measured NO<sub>x</sub> concentration downstream of the catalyst exceeds a predetermined threshold value.

20 6. A process as claimed in claim 1, wherein the threshold value of the NO<sub>x</sub> concentration downstream of the catalyst as claimed in claim 5 is determined as a function of the instantaneous values of the NO<sub>x</sub> concentration upstream of the catalyst, the amount of exhaust gas and the catalyst temperature.

25 7. A process as claimed in claim 1, wherein the threshold value of the NO<sub>x</sub> concentration downstream of the catalyst as claimed in claim 5 is determined from the separation performance characteristics as claimed in claim 3 in such a way that a specific, predetermined value of the NH<sub>3</sub> loading is not exceeded.

30 8. A process as claimed in claim 1, wherein the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas is calculated over the entire cycle from the measured NO<sub>x</sub> concentration downstream of the catalyst, the exhaust gas flow and the amount of NH<sub>3</sub> added and the calculation of the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas as claimed in claim 2 is corrected continuously with the aid of this calculated value.

35 9. A process as claimed in claim 1, wherein the separation performance characteristics as claimed in claim 3 are corrected continuously via the measured NO<sub>x</sub> concentration as claimed in claim 5.

40 10. A process as claimed in claim 1, wherein the corrections as claimed in claim 8 and claim 9 are restricted to predetermined percentages of the initial values and a signal is given when these limits are reached.

45 11. A process as claimed in claim 1, wherein the predetermined number of individual cycles in an entire cycle is increased or decreased as a function of the magnitude of the calculated corrections as claimed in claim 8 and claim 9.

50 12. A process as claimed in claim 1, wherein the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas is also measured

and the calculation thereof as claimed in claim 2 is therefore dispensed with, and the calculation of the average degree of separation as claimed in claim 3 is carried out on the basis of the measured  $\text{NO}_x$  concentrations in the exhaust gas and downstream of the catalyst.

13. A process as claimed in claim 12, wherein the measured degree of separation over the operating period is evaluated statistically and a more substantial fall in the degree of separation over the operating period can therefore be indicated.

#### Revendications

- Procédé de réduction catalytique sélective d'oxydes d'azote de gaz d'échappement, de préférence de gaz d'échappement venant de moteurs diesels pour véhicules automobiles, avec addition surstoechiométrique cadencée de  $\text{NH}_3$  ou de substances dégagées par  $\text{NH}_3$ , caractérisé en ce que l'addition surstoechiométrique cadencée de  $\text{NH}_3$  est commandée de manière que l'addition soit ensuite réinterrompue après son démarrage, lorsque la quantité de  $\text{NH}_3$  stockée dans le catalyseur a atteint une valeur de seuil supérieure déterminée, correspondant aux caractéristiques du catalyseur et au volume du catalyseur, la quantité de  $\text{NH}_3$  stockée étant calculée à partir de la différence entre la quantité de  $\text{NH}_3$  dosée et la quantité de  $\text{NO}_x$  séparée, déterminée à partir de la concentration en  $\text{NO}_x$  dans les gaz d'échappement et du degré moyen de séparation, et l'addition de  $\text{NH}_3$  étant ensuite de nouveau établie lorsque la quantité d' $\text{NH}_3$  déterminée de la même manière et stockée dans le catalyseur a atteint une valeur de seuil inférieure prédéterminée, cette addition cadencée de  $\text{NH}_3$  étant interrompue après écoulement d'un nombre prédéterminé de cycles, jusqu'à ce que la quantité de  $\text{NH}_3$ , déterminée de la manière décrite et stockée dans le catalyseur, ait été complètement ou au moins notablement consommée par réaction, un cycle global d'addition de  $\text{NH}_3$  cadencé étant ainsi achevé.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration de  $\text{NO}_x$  contenue dans les gaz d'échappement est calculée approximativement à partir des paramètres importants du processus dans lequel se produisent les gaz d'échappement, en particulier, pour un moteur Diesel, à partir des caractéristiques se basant sur la vitesse de rotation du moteur, la course de la tige de commande et la pression de suralimentation.
- Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le degré moyen de séparation est déterminé à partir des caractéristiques de séparation basées sur les paramètres importants pour la réduction catalytique, en particulier la température du

catalyseur, la quantité de gaz d'échappement, la concentration en  $\text{NO}_x$  dans les gaz d'échappement et l'état de charge en  $\text{NH}_3$ .

- Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les valeurs de seuil supérieure et inférieure pour la mise en et hors service de l'addition de  $\text{NH}_3$  sont prédéterminées sous la forme d'un champ de caractéristiques, de préférence d'une caractéristique dépendant de la vitesse de rotation du moteur et de la température des gaz d'échappement.
- Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration en  $\text{NO}_x$  derrière le catalyseur est mesurée et l'interruption du dosage de  $\text{NH}_3$  étant achevée au bout d'un nombre prédéterminé de cycles, lorsqu'une valeur de seuil supérieure prédéterminée de la concentration en  $\text{NO}_x$  mesurée derrière le catalyseur est dépassée.
- Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la valeur de seuil de la concentration en  $\text{NO}_x$  derrière le catalyseur est déterminée, selon la revendication 5, en fonction des valeurs instantanées de la concentration en  $\text{NO}_x$  du catalyseur, de la quantité de gaz d'échappement et de la température du catalyseur.
- Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la valeur de seuil de la concentration en  $\text{NO}_x$  derrière le catalyseur est déterminée, selon la revendication 5, à partir du champ de caractéristiques de séparation, selon la revendication 3, de manière qu'une valeur, déterminée au préalable, de l'état de charge en  $\text{NH}_3$  ne soit pas dépassée.
- Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on calcule sur la valeur totale du cycle la concentration en  $\text{NO}_x$  dans les gaz d'échappement à partir de la concentration en  $\text{NO}_x$  mesurée derrière le catalyseur, du débit de gaz d'échappement et de la quantité de  $\text{NH}_3$  ajoutée et l'on corrige en continu, à l'aide de cette valeur calculée, le calcul de la concentration en  $\text{NO}_x$  dans les gaz d'échappement, selon la revendication 2.
- Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le champ de caractéristiques de séparation selon la revendication 3 est corrigé en continu sur la valeur de la concentration en  $\text{NO}_x$  mesurée, selon la revendication 5.
- Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les corrections selon les revendications 8 et 9, concernant les pourcentages prédéterminés, sont limitées par les valeurs initiales et l'atteinte de ces limites étant l'objet d'une information.

11. Procédé selon les revendications 1 et 10, caractérisé en ce que le nombre prédéterminé de cycles individuels d'un cycle total est augmenté ou diminué en fonction de l'ampleur des corrections calculées selon les revendications 8 et 9. 5

12. Procédé selon la revendication 1 et les revendications 4 à 11, caractérisé en ce qu'également est mesurée la concentration en  $\text{NO}_x$  dans les gaz d'échappement et, ainsi, son calcul selon la revendication 2 est supprimé, faisant que le calcul du degré moyen de séparation selon la revendication 3 s'effectue d'après les concentrations en  $\text{NO}_x$ , mesurées dans les gaz d'échappement et derrière le catalyseur. 10 15

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le degré de séparation mesuré est évalué statistiquement sur la durée de fonctionnement et ainsi une chute plus forte du degré de séparation en fonction du temps de fonctionnement peut faire l'objet d'une indication. 20

25

30

35

40

45

50

55

7